

Patent [19]

[11] Patent Number: 05051413

[45] Date of Patent: Mar. 02, 1993

[54] MOLDED PRODUCT

[21] Appl. No.: 03234107 JP03234107 JP

[22] Filed: Aug. 21, 1991

[51] Int. Cl.⁵ C08F21002; C08L02302; C08L02302; C08L02318; C08L10100

[57] ABSTRACT

PURPOSE: A molded product formed from a specific cyclic olefin copolymer, having excellent transparency, elasticity and impact resistance and useful as an automotive part, etc.

CONSTITUTION: The objective molded product formed from a cyclic olefin copolymer comprising (A) repeating units of formula I (R^4 is H, 1-20C hydrocarbon) originated from an -olefin, such as ethylene or butene-1, and (B) repeating units of formula II (R^b - R^m are H, 1-20C hydrocarbon, halogen, substituent containing O and/or N; n is an integer of &e;0), and having a glass transition temperature (T_g) of &e;30°C. The components A and B are preferably contained in a molar ratio of 85-98/15-2, and the molded product is preferably formed from a resin composition comprising 100 pts.wt. of the copolymer and 0.1-100 pts.wt. of a thermoplastic resin such as PS.

COPYRIGHT: (C)1993, JPO&apio

* * * * *

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-51413

(43) 公開日 平成5年(1993)3月2日

| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|----------|-----|--------|
| C 0 8 F 210/02 | M J S | 9053-4 J | | |
| C 0 8 L 23/02 | L C C | 7107-4 J | | |
| | L C Q | 7107-4 J | | |
| 23/18 | L C Z | 7107-4 J | | |
| 101/00 | L S Z | 7167-4 J | | |

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 12 頁)

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平3-234107 | (71) 出願人 | 000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号 |
| (22) 出願日 | 平成3年(1991)8月21日 | (72) 発明者 | 前澤 浩士 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 松本 淳一 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 佐藤 三樹男 千葉縣市原市姉崎海岸1番地1 出光石油化学株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 渡辺 喜平 (外1名) |

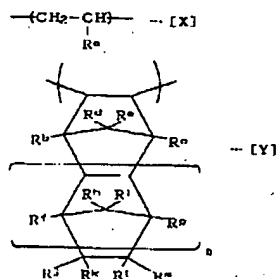
(54) 【発明の名称】 型物成形品

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 耐衝撃性、弾性、透明性に優れたオレフィン系熱可塑性エラストマーからなり、種々の分野で成形品として使用することができる型物成形品を提供する。

【構成】 α -オレフィン単位と環状オレフィン単位とを有しガラス転移温度が30℃以下である環状オレフィン系共重合体、又は上記環状オレフィン系共重合体100重量部と熱可塑性樹脂0.1～100重量部とからなる樹脂組成物により型物成形品を形成する。特に、上記環状オレフィン系共重合体として、下記式〔X〕と下記式〔Y〕とを有するものを用いる。

R^a は水素原子又はC₁～20炭化水素基、(式中、R^b～R^m はそれぞれ水素原子、C₁～20炭化水素基又はハロゲン原子、酸素原子もしくは窒素原子を含む置換基を示し、nは0以上の整数を示す。R^j 又はR^k とR^j 又はR^m とは互いに環を形成してもよい。

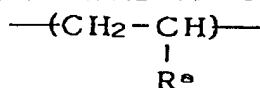


1

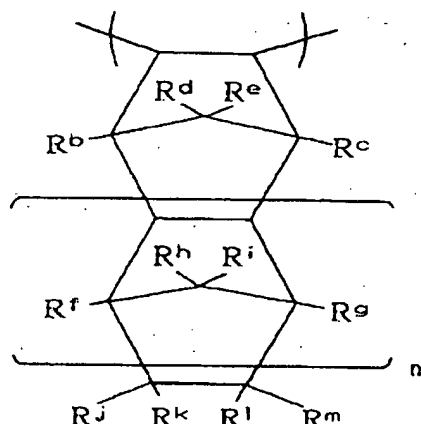
【特許請求の範囲】

【請求項1】 α -オレフィンに由来する繰り返し単位と環状オレフィンに由来する繰り返し単位とを有し、ガラス転移温度 (Tg) が30℃以下である環状オレフィン系共重合体により形成されたことを特徴とする型物成形品。

【請求項2】 α -オレフィンに由来する繰り返し単位と環状オレフィンに由来する繰り返し単位とを有し、ガ*



(式 [X] 中、R^aは水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を示す。) で表わされる繰り返し単位と下記一※



(式 [Y] 中、R^b~R^gはそれぞれ水素原子、炭素数1~20の炭化水素基又はハロゲン原子、酸素原子もしくは窒素原子を含む置換基を示し、nは0以上の整数を示す。R^j又はR^kとR^l又はR^mとは互いに環を形成してもよい。また、R^b~R^gはそれぞれ互いに同一でも異なってもよい。) で表わされる繰り返し単位とを有するものである請求項1又は2記載の型物成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、特定の環状オレフィン系共重合体により形成された型物成形品に関し、さらに詳述すると、優れた透明性、弾性、耐衝撃性を有し、自動車部品、家電部品、電線ケーブル被覆部品、土木用品、建材等の種々の成形品に形成することができる型物成形品に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 熱可塑性エラストマーは、ゴムと同様な弾性体であるにもかかわらず、熱可塑性樹脂と同様の成形方法、即ち射出成形、中空成形、回転成形、押出成形等の方法が使用できるという優れた特徴を有している。また、これらの中でもオレフィン系熱可塑性エラストマーは、耐熱性、耐寒性、耐候性、耐熱老化性、電気絶縁性、耐薬品性に優れている。しかしながら、これらのオレフィン系熱可塑

2

*ラス転移温度 (Tg) が30℃以下である環状オレフィン系共重合体100重量部と、熱可塑性樹脂0.1~100重量部とからなる樹脂組成物により形成されたことを特徴とする型物成形品。

【請求項3】 環状オレフィン系共重合体が、下記一般式 [X]

【化1】

... [X]

※般式 [Y]

【化2】

... [Y]

性エラストマーは、ポリプロピレンの結晶部を凍結相としているため、本質的に不透明であるという欠点を有している。

【0003】 一方、特定の環状オレフィンとエチレンとの共重合体からなる射出成形品が開示されている (特開平2-276816号公報)。しかし、本公報で開示されている共重合体は、ガラス転移温度 (Tg) が50~230℃と高く、室温付近の使用温度領域では耐衝撃性に劣るという欠点を有している。また、本公報の実施例で上記共重合体がすべて軟質樹脂とブレンドされていることから分かるように、該共重合体は成形性が十分ではない。しかも、得られる成形品は弾性率が高く、用途が制限されるという問題がある。

【0004】 このため、従来より、透明性、弾性、耐衝撃性等の物性に優れたポリオレフィン系樹脂の開発が望まれている。本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、耐衝撃性、弾性に優れ、かつ透明性の良いオレフィン系熱可塑性エラストマーからなり、種々の分野で成形品として使用することができる型物成形品を提供することを目的とする。

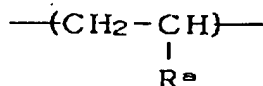
【0005】

【課題を解決するための手段及び作用】 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行なった結果、ガラス転移温度 (Tg) が30℃以下の特定の環状オレフ

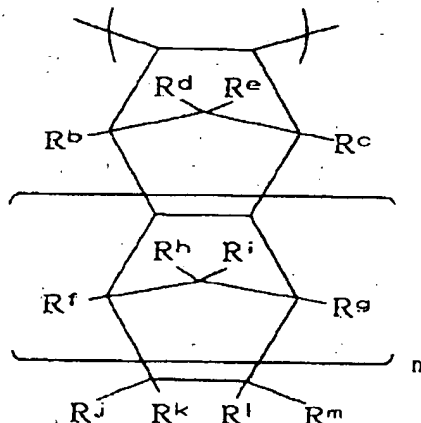
3

イン系共重合体又は上記環状オレフィン系共重合体と熱可塑性樹脂とからなる樹脂組成物によって型物成形品を形成した場合、該目的が効果的に達成されることを知見し、本発明をなすに至った。

【0006】従って、本発明は、 α -オレフィンに由来する繰返し単位と環状オレフィンに由来する繰返し単位とを有し、ガラス転移温度 (T_g) が 30°C 以下である環状オレフィン系共重合体からなる型物成形品 (第1成形品) を提供する。また、本発明は、上記環状オレフィン系共重合体100重量部と熱可塑性樹脂0.1~100重量部とからなる樹脂組成物により形成された型物成形品 (第2成形品) を提供する。この場合、環状オ*



(式 [X] 中、 R^a は水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を示す。) で表わされる繰返し単位が挙げられる。上記一般式 [X] で示される繰返し単位において、 R^a は水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を示している。ここで、炭素数1~20の炭化水素基として、具体的には、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、 n -ブチル基、 n -ヘキシル基、オクチル基、オクタデシル基等を挙げることができる。また、一般式 [X] で示される繰返し単位を与え※



(式 [Y] 中、 $\text{R}^b \sim \text{R}^g$ はそれぞれ水素原子、炭素数1~20の炭化水素基又はハロゲン原子、酸素原子もしくは窒素原子を含む置換基を示し、 n は0以上の整数を示す。 R^i 又は R^b と R^i 又は R^g とは互いに環を形成してもよい。また、 $\text{R}^b \sim \text{R}^g$ はそれぞれ互いに同一でも異なってもよい。) で表わされる繰返し単位が挙げられる。上記一般式 [Y] で表わされる繰返し単位において、 $\text{R}^b \sim \text{R}^g$ は、それぞれ水素原子、炭素数1~20の炭化水素基又はハロゲン原子、酸素原子もしくは窒素原子を含む置換基を示している。ここで、炭素数1~20の炭化水素基として、具体的には、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、ヘキシル基などの炭

4

*レフィン系共重合体は、後述する式 [X] で表わされる α -オレフィン成分と式 [Y] で表わされる少量の環状オレフィン成分とを有し、ガラス転移温度 (T_g) が 30°C 以下である環状オレフィン系共重合体であることが好ましい。なお、本発明において型物成形品とは、フィルム、シート以外の成形品をいう。

【0007】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明で用いる環状オレフィン系共重合体において、 α -オレフィンに由来する繰返し単位としては、必ずしも限定されないが、下記一般式 [X]

【化3】

... [X]

※る α -オレフィンの具体例としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、デセン、エイコセン等を挙げることができる。

【0008】また、本発明で用いる環状オレフィン系共重合体において、環状オレフィンに由来する繰返し単位としては、必ずしも限定されないが、下記一般式 [Y]

【化4】

... [Y]

素数1~20のアルキル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基などの炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基もしくはアリールアルキル基、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基などの炭素数1~20のアルキリデン基、ビニル基、アリル基などの炭素数2~20のアルケニル基等を挙げることができる。但し、 R^b 、 R^c 、 R^f 、 R^g はアルキリデン基を除く。なお、 R^d 、 R^e 、 $\text{R}^h \sim \text{R}^i$ のいずれかがアルキリデン基の場合、それが結合している炭素原子は他の置換基を有さない。

【0009】また、ハロゲン原子を含む置換基として具体的には、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン基、クロロメチル基、ブロモメチル基、クロロ

5

エチル基などの炭素数1~20のハロゲン置換アルキル基等を挙げることができる。酸素原子を含む置換基として具体的には、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基などの炭素数1~20のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などの炭素数1~20のアルコキシカルボニル基等を挙げることができる。窒素原子を含む置換基として具体的には、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などの炭素数1~20のアルキルアミノ基やシアノ基等を挙げることができる。

【0010】一般式[Y]で示される繰り返し単位を与える環状オレフィンの具体例としては、例えば、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5, 6-ジメチルノルボルネン、1-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5, 5, 6-トリメチルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-メチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2, 3-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-ヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチリデン-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-フルオロ-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 5-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-シクロヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2, 3-ジクロロ-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-イソブチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 2-ジヒドロジシクロペンタジエン、5-クロロノルボルネン、5, 5-ジクロロノルボルネン、5-フルオロノルボルネン、5, 5, 6-トリフルオロ-6-トリフルオロメチルノルボルネン、5-クロロメチルノルボルネン、5-メトキシノルボルネン、5, 6-ジカルボキシノルボルネンアンハイドレート、5-ジメチルアミノノルボルネン、5-シアノノルボルネンなどを挙げることができる。

【0011】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、基本的には、上述したような α -オレフィン成分と

6

環状オレフィン成分とからなるものであるが、本発明の目的を損なわない範囲で、これら必須の2成分の他に、必要に応じて他の共重合可能な不飽和単量体成分を含有していてもよい。このような任意に共重合されてもよい不飽和単量体として、具体的には、①前記した α -オレフィン成分のうち、先に使用されていないもの、②前記した環状オレフィン成分のうち、先に使用されていないもの、③ジシクロペンタジエン、ノルボルナジエンなどの環状ジエン類、④ブタジエン、イソプレン、1, 5-ヘキサジエンなどの鎖状ジエン類、⑤シクロペンテン、シクロヘプテンなどの単環オレフィン類等が挙げられる。

【0012】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、 α -オレフィンに由来する繰り返し単位の含有率[x]と環状オレフィンに由来する繰り返し単位の含有率[y]の割合([x]:[y])は、 α -オレフィン、環状オレフィンの種類及び組合せにより異なり、一般的に規定することは必ずしもできないが、通常80~99.9モル%:20~0.1モル%、好ましくは82~99.5モル%:18~0.5モル%、特に好ましくは85~98モル%:15~2モル%のものである。 α -オレフィンに由来する繰り返し単位の含有率[x]が80モル%未満であると、共重合体のガラス転移点、引張弾性率が高くなり、型物成形品の耐衝撃性、弾力性が不充分となる。一方、 α -オレフィンに由来する繰り返し単位の含有率[x]が99.9モル%を超えると、環状オレフィン成分の導入効果が不充分となる。

【0013】また、環状オレフィン系共重合体としては、 α -オレフィンに由来する繰り返し単位と環状オレフィンに由来する繰り返し単位とがランダムに配列した実質上線状の共重合体であり、ゲル状架橋構造を有さないものであることが好ましい。ゲル状架橋構造を有しないことは、共重合体が135℃のデカリン中に完全に溶解することによって確認できる。

【0014】環状オレフィン系共重合体は、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.005~20dl/gであることが好ましい。極限粘度 $[\eta]$ が0.005dl/g未満であると型物成形品の強度が低下することがあり、20dl/gを超えると共重合体の成形性が悪くなることがある。より好ましい極限粘度 $[\eta]$ は0.05~10dl/gである。

【0015】また、環状オレフィン系共重合体の分子量は特に制限されるものではないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定した重量平均分子量Mwが1,000~2,000,000、特に5,000~1,000,000、数平均分子量Mnが500~1,000,000、特に2,000~800,000であり、分子量分布(Mw/Mn)が1.3~4、特に1.4~3であることが好ましい。分子量分布(Mw/Mn)が4より大きくなると低分子量体の含

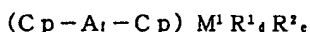
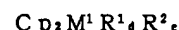
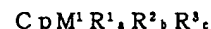
有量が多くなり、型物成形品に成形したときに表面のべたつきの原因となることがある。

【0016】環状オレフィン系共重合体は、ガラス転移温度(T_g)が30℃以下であることが必要である。このような共重合体を用いれば、低温でも好適に使用できる型物成形品が得られる。より好ましいガラス転移温度(T_g)は20℃以下、特に10℃以下である。このガラス転移温度(T_g)は、目的とする用途、要求される物性に応じて共重合体の単量体の種類、組成を変更することにより、任意に変えることができる。

【0017】また、環状オレフィン系共重合体は、X線回折法により測定した結晶化度が0~40%であることが好ましい。結晶化度が40%を超えると、型物成形品の弾性回復性、透明性が低下することがある。より好ましい結晶化度は0~30%、特に0~25%である。

【0018】さらに、環状オレフィン系共重合体は、DSCによるブロードな融解ピークが90℃未満であることが好適である。DSCによるシャープな融解ピークが90℃以上にあるような共重合体は、環状オレフィンとα-オレフィンとの配列のランダム性が不十分で、型物成形品に成形したときに弾性が不十分になることがある。なお、DSCによるブロードな融解ピークは、10~85℃の範囲にあることがより好ましい。DSC測定において、本発明で用いる環状オレフィン系共重合体の融点(融解)ピークはシャープにはみられず、特に低結晶化度のものにあつては、通常のポリエチレンの測定条件レベルではほとんどピークがでない。

【0019】また、本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、引張弾性率が2000Kg/cm²未満であることが好ましい。引張弾性率が2000Kg/cm²*30



〔(I)~(IV)式中、M¹はTi、Zr又はHf原子を示し、Cpはシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基を示す。R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ水素原子、酸素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基もしくはアリールアルキル基、炭素数1~20のアシルオキシ基、アリル基、置換アリル基、アセチルアセトナート基、置換アセチルアセトナート基、けい素原子を含む置換基、あるいはカルボニル、酸素分子、窒素分子、ルイス塩基、鎖状不飽和炭化水素又は環状不飽和炭化水素等の配位子を示し、Aは共有結合による架橋を示す。a、b及びcはそれぞれ0~3の整数、d及びeはそれぞれ0~2の整数、fは0~6の

*以上であると、型物成形品に用いた場合、耐衝撃性が不十分となることがある。より好ましい引張弾性率は50~1,500Kg/cm²である。

【0020】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体としては、上述した範囲の物性を有するもののみからなる共重合体であってもよく、上記範囲外の物性を有する共重合体が一部含まれていてのものであってもよい。後者の場合には、全体の物性値が上記範囲に含まれていればよい。

10 【0021】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体の製造方法に限定は無いが、下記化合物(A)及び(B)を主成分とする触媒又は下記化合物(A)、(B)及び(C)を主成分とする触媒を用いてα-オレフィンと環状オレフィンとの共重合を行なうことにより、効率的に製造することができる。

(A) 周期律表のIVB族から選ばれる遷移金属を含有する遷移金属化合物

(B) カチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる化合物

20 (C) 有機アルミニウム化合物

【0022】この場合、上記化合物(A)としては、周期律表のIVB族から選ばれる遷移金属、すなわちチタニウム(Ti)、ジルコニウム(Zr)又はハフニウム(Hf)を含有する化合物であればいずれのものでも使用できるが、特に下記一般式(I)、(II)又は(III)で示されるシクロペンタジエニル化合物又はこれらの誘導体あるいは下記一般式(IV)で示される化合物又はこれらの誘導体が好適である。

【0023】



整数、g、h、i及びjはそれぞれ0~4の整数を示す。R¹、R²、R³及びR⁴はその2以上が互いに結合して環を形成していてもよい。上記Cpが置換基を有する場合には、当該置換基は炭素数1~20のアルキル基が好ましい。(II)式及び(III)式において、2つのCpは同一のものであってもよく、互いに異なるものであってもよい。]

【0024】上記(I)~(III)式における置換シクロペンタジエニル基としては、例えば、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、イソプロピルシクロペンタジエニル基、1,2-ジメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、1,3-ジメチルシクロペンタジエニル基、1,2,3-トリメチルシクロペンタジエニル基、1,2,4-トリメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシリルシクロペン

タジエニル基などが挙げられる。R¹~R⁴の具体例としては、例えば、ハロゲン原子としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子；炭素数1~20のアルキル基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基；炭素数1~20のアルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基；炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基もしくはアリールアルキル基としてフェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基；炭素数1~20のアシルオキシ基としてヘプタデシルカルボニルオキシ基；けい素原子を含む置換基としてトリメチルシリル基、(トリメチルシリル)メチル基；ルイス塩基としてジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、テトラヒドロチオフェン等のチオエーテル類、エチルベンゾエート等のエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N、N-ジメチルアニリン、ピリジン、2, 2'-ビピリジン、フェナントリン等のアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類；鎖状不飽和炭化水素としてエチレン、ブタジエン、1-ペンテン、イソプレン、ペンタジエン、1-ヘキセン及びこれらの誘導体；環状不飽和炭化水素としてベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘプタトリエン、シクロオクタジエン、シクロオクタトリエン、シクロオクタテトラエン及びこれらの誘導体などが挙げられる。Aの共有結合による架橋としては、例えばメチレン架橋、ジメチルメチレン架橋、エチレン架橋、ジメチルシリレン架橋、ジメチルゲルミレン架橋、ジメチルスタニレン架橋等が

【0025】このような化合物として、例えば下記のもの及びこれら化合物のジルコニウムをチタニウム又はハフニウムで置換した化合物が挙げられる。

(I) 式の化合物

(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリメトキシジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリベンジルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(シクロペンタジエニル)トリメトキシジルコニウム、(シクロペンタジエニル)ジメチル(メトキシ)ジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリフェニルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリ

ル)トリベンジルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(メチルシクロペンタジエニル)ジメチル(メトキシ)ジルコニウム、(ジメチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(トリメチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)トリメチルジルコニウム、(テトラメチルシクロペンタジエニル)トリクロロジルコニウム、

【0026】(II) 式の化合物

ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジエチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジメトキシジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジヒドリドジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)モノクロモノヒドリドジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)クロロメチルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ヒドリドメチルジルコニウム、(シクロペンタジエニル)(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、

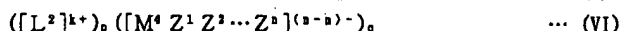
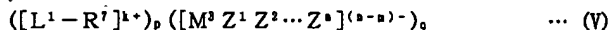
【0027】(III) 式の化合物

エチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)ジクロロジルコニウム、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジクロロジルコニウム、イソプロピル(シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジメチルジルコニウム、イソプロピル(シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジクロロジルコニウム、[フェニル(メチル)メチレン](9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジメチルジルコニウム、エチリデン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、シクロヘキシル(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、シクロペンチル(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、シクロブチル(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、

11

ジメチルシリレン (9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、

【0028】また、上記一般式 (I), (II), (III) で示されるシクロペンタジエニル化合物以外のものも効果を損なうものではない。そのような化合物の例として*



(但し、 L^2 は M^5 , $R^5 R^6 M^5$, R^{10} , C又は $R^{11} M^6$ である) [(V), (VI) 式中、 L^1 はルイス塩基、 M^2 及び M^4 はそれぞれ周期律表のVB族, VIB族, VIIB族, VII族, IB族, IIB族, IIIA族, IVA族及びVA族から選ばれる元素、 M^6 及び M^8 はそれぞれ周期律表のIIIB族, IVB族, VB族, VIB族, VIIB族, VII族, IIA族, IB族, IIA族, IIB族及びVIIA族から選ばれる元素、 $Z^1 \sim Z^q$ はそれぞれ水素原子, ジアルキルアミノ基, 炭素数1~20のアルコキシ基, 炭素数6~20のアリールオキシ基, 炭素数1~20のアルキル基, 炭素数6~20のアリール基, アルキルアリール基, アリールアルキル基, 炭素数1~20のハロゲン置換炭化水素基, 炭素数1~20のアシルオキシ基, 有機メタロイド基又はハロゲン原子を示し、 $Z^1 \sim Z^q$ はその2以上が互いに結合して環を形成していてもよい。 R^1 は水素原子, 炭素数1~20のアルキル基, 炭素数6~20のアリール基, アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 R^5 及び R^6 はそれぞれシクロペンタジエニル基, 置換シクロペンタジエニル基, インデニル基又はフルオレニル基、 R^{10} は炭素数1~20のアルキル基, アリール基, アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 R^{11} はテトラフェニルボルフィリン、フタロシアニン等の大環状配位子を示す。 m は M^2 , M^4 の原子価で1~7の整数、 n は2~8の整数、 k は $[L^1-R^1]$, $[L^2]$ のイオン価数で1~7の整数、 p は1以上の整数、 $q = (p \times k) / (n-m)$ である。]

【0030】上記ルイス塩基の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、p-プロモ-N,N-ジメチルアニリン、p-ニトロ-N,N-ジメチルアニリン等のアミン類、トリエチルフォスフィン、トリフェニルフォスフィン、ジフェニルフォスフィン等のフォスフィン類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジエチルチオエーテル、テトラヒドロチオフェン等のチオエーテル類、エチルベンゾート等のエステル類等が挙げられる。 M^2 及び

12

は前記 (IV) 式の化合物が挙げられ、例えばテトラベンジルジルコニウム、ビス (2, 5-ジ-*t*-ブチルフェノキシ) ジメチルジルコニウムなどのアルキル基及び/又はアルコキシ基を持つチタニウム化合物、ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物が挙げられる。

【0029】また、化合物 (B) としては、必ずしも制限されないが、下記式 (V) あるいは (VI) で示される化合物を好適に使用することができる。

M^4 の具体例としてはB, Al, Si, P, As, Sb等、 M^5 の具体例としてはLi, Na, Ag, Cu, Br, I, I_2 等、 M^6 の具体例としてはMn, Fe, Co, Ni, Zn等が挙げられる。 $Z^1 \sim Z^q$ の具体例としては、例えば、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基, ジエチルアミノ基; 炭素数1~20のアルコキシ基としてメトキシ基, エトキシ基, n-ブトキシ基; 炭素数6~20のアリールオキシ基としてフェノキシ基, 2, 6-ジメチルフェノキシ基, ナフチルオキシ基; 炭素数1~20のアルキル基としてメチル基, エチル基, n-プロピル基, iso-プロピル基, n-ブチル基, n-オクチル基, 2-エチルヘキシル基; 炭素数6~20のアリール基, アルキルアリール基もしくはアリールアルキル基としてフェニル基, p-トリル基, ベンジル基, 4-ターシャリーブチルフェニル基, 2, 6-ジメチルフェニル基, 3, 5-ジメチルフェニル基, 2, 4-ジメチルフェニル基, 2, 3-ジメチルフェニル基; 炭素数1~20のハロゲン置換炭化水素基としてp-フルオロフェニル基, 3, 5-ジフルオロフェニル基, ペンタフルオロフェニル基, 3, 4, 5-トリフルオロフェニル基, ペンタフルオロフェニル基, 3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基; ハロゲン原子としてF, Cl, Br, I; 有機メタロイド基として五メチルアンチモン基, トリメチルシリル基, トリメチルゲルミル基, ジフェニルアルシン基, ジシクロヘキシルアンチモン基, ジフェニル硼素基が挙げられる。 R^1 , R^{10} の具体例としては先に挙げたものと同様なものが挙げられる。 R^5 及び R^6 の置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、メチルシクロペンタジエニル基, ブチルシクロペンタジエニル基, ペンタメチルシクロペンタジエニル基等のアルキル基で置換されたものが挙げられる。ここで、アルキル基は通常炭素数が1~6であり、置換されたアルキル基の数は1~4の整数で選ぶことができる。

【0031】(V), (VI) 式の化合物の中では、 M^2 , M^4 が硼素であるものが好ましい。

(V), (VI) 式の化合物の中で、具体的には、下記のものの特好適に使用できる。

(V) 式の化合物

テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチルトリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルトリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチルトリフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム、テトラフェニル硼酸メチル(2-シアノピリジニウム)、テトラフェニル硼酸トリメチルスルホニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルジメチルスルホニウム、

【0032】テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラブチルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(テトラエチルアンモニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(メチルトリ(n-ブチル)アンモニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(ベンジルトリ(n-ブチル)アンモニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルトリフェニルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸アニリニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルアニリニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリメチルアニリニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチル(m-ニトロアニリニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチル(p-プロモアニリニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ピリジニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(p-シアノピリジニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(N-メチルピリジニウム)、テトラ(ペンタ



(R^{12} は炭素数1~20、好ましくは1~12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基等の炭化水素基、Qは水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~20のアルコキシ基を表す。rは $1 \leq r \leq 3$ の範囲のものである。)具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアル

*フルオロフェニル)硼酸(N-ベンジルピリジニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(O-シアノ-N-メチルピリジニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(p-シアノ-N-メチルピリジニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(p-シアノ-N-ベンジルピリジニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリメチルスルホニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジルジメチルスルホニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラフェニルホスホニウム、テトラ(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム、ヘキサフルオロ砒素酸トリエチルアンモニウム、

【0033】(VI)式の化合物

テトラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラフェニル硼酸(テトラフェニルボルフィリンマンガン)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸フェロセニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸アセチルフェロセニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ホルミルフェロセニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸シアノフェロセニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸銀、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリチル、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸リチウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ナトリウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(テトラフェニルボルフィリンマンガン)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(テトラフェニルボルフィリン鉄クロライド)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(テトラフェニルボルフィリン亜鉛)テトラフルオロ硼酸銀、ヘキサフルオロ砒素酸銀、ヘキサフルオロアンチモン酸銀、

【0034】また、(V)、(VI)式以外の化合物、例えばトリ(ペンタフルオロフェニル)硼素、トリ(3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)硼素、トリフェニル硼素等も使用可能である。

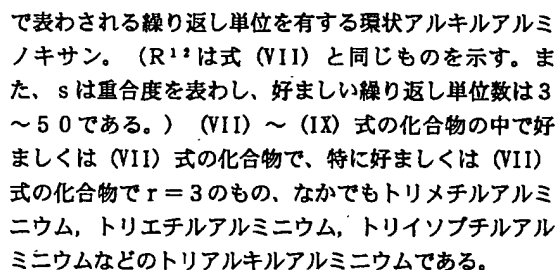
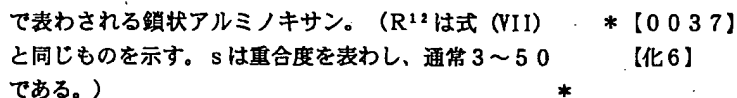
【0035】(C)成分である有機アルミニウム化合物としては、下記一般式(VII)、(VIII)又は(IX)で表わされるものが挙げられる。



ミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロリド等である。

【0036】

【化5】



【0038】上記アルミノキサン^①の製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段に特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法、などがある。

【0039】上述した触媒は、上記（Ａ）成分と（Ｂ）成分あるいは上記（Ａ）成分と（Ｂ）成分と（Ｃ）成分とを主成分とするものである。この場合、（Ａ）成分と（Ｂ）成分との使用条件は限定されないが、（Ａ）成分：（Ｂ）成分の比（モル比）を１：０．０１～１：１００、特に１：１～１：１０とすることが好ましい。また、使用温度は－１００～２５０℃の範囲とすることが好ましく、圧力、時間は任意に設定することができる。また、（Ｃ）成分の使用量は、（Ａ）成分１ｍｏｌに対し通常０～２，０００ｍｏｌである。（Ｃ）成分を用いると重合活性の向上を図ることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が共重合体に多量に残留し好ましくない。なお、（Ａ）、（Ｂ）成分は予め接触させ、接触生成物を分離、洗浄して使用してもよく、重合系内で接触させて使用してもよい。また、（Ｃ）成分は、（Ａ）成分、（Ｂ）成分あるいは（Ａ）成分と（Ｂ）成分との接触生成物と接触させて用いてもよい。接触は、あらかじめ接触させてもよく、重合系内で接触させてもよい。

【0040】重合方法としては、塊状重合、溶液重合、 50

*【0037】
【化6】

懸濁重合などのいずれの方法を用いてもよい。また、パッチ法でも連続法でもよい。重合条件に関し、重合温度は $-100\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、特に $-50\sim 200^{\circ}\text{C}$ とすることが好ましい。また、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー／上記(A)成分(モル比)あるいは原料モノマー／上記(B)成分(モル比)が $1\sim 10^5$ 、特に $100\sim 10^5$ となることが好ましい。さらに、重合時間は通常5分 \sim 10時間、反応圧力は常圧 $\sim 100\text{Kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 、好ましくは常圧 $\sim 50\text{Kg}/\text{cm}^2\text{G}$ である。共重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の使用量、重合温度の選択、さらには水素存在下での重合反応によることができる。

【0041】重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素等を用いることができる。これらの溶媒は1種を単独で用いてもよく、2種以上のものを組合せてもよい。また、 α -オレフィン等のモノマーを溶媒として用いてもよい。

【0042】本発明型物成形品のうち、第1成形品は、上述した環状オレフィン系共重合体により形成したものである。また、第2成形品は、上述した環状オレフィン系共重合体と他の熱可塑性樹脂とからなる樹脂組成物により形成したものである。第2成形品は、熱可塑性樹脂を配合したことにより、その種類に応じて成形性、耐熱性あるいは耐溶剤性の向上等という効果を有する。

【0043】第2成形品における熱可塑性樹脂の種類に特に限定はないが、例えば、少なくとも下記一般式 $\text{CH}_2=\text{CHR}^{13}$

(式中R¹³は水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を示す。)で表わされるα-オレフィンを一成分とするα-オレフィン系単独重合体又は共重合体であって、前記環状オレフィン系共重合体以外のものを用いることができる。具体的には、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン等のポリエチレン、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重

17

合体、エチレン・環状オレフィン共重合体 (T_g が30℃を超える)、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体およびその金属塩、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、ポリ1-ブテン、1-ブテン・エチレン共重合体、1-ブテン・プロピレン共重合体、1-ブテン・4-メチル-1-ペンテン共重合体、ポリ4-メチル-1-ペンテン、ポリ3-メチル-1-ブテン等があげられる。これらの中で特に好ましいのは、HDP E、L-LDPE、ポリプロピレン、エチレン・環状オレフィン共重合体 (T_g が30℃を超える) 等である。

【0044】また、第2成形品における熱可塑性樹脂としては、その他に、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルスルホン、ポリアミド、ポリフェニレンオキサイド、ポリアセタール等を使用することができる。なお、第2成形品における熱可塑性樹脂は、必要により2種以上を併用することもできる。

【0045】第2成形品の樹脂組成物は、前記環状オレフィン系共重合体100重量部に対し、熱可塑性樹脂を0.1~100重量部、好ましくは1~80重量部、特に好ましくは5~50重量部配合したものである。熱可塑性樹脂の配合量が0.1重量部未満ではその配合効果がなく、100重量部を超えると環状オレフィン系共重合体の耐衝撃性が損なわれる。第2成形品の樹脂組成物は、例えば、各成分を熔融状態で混練りすることにより良好に製造することができる。熔融混練装置としては、開放型のミキシングロールや非開放型のバンバリーミキサー、押出機、ニーダー、連続ミキサー等の従来より公知のものを使用することができる。

【0046】本発明の型物成形品の製法に限定はなく、上述した環状オレフィン系共重合体又は樹脂組成物を用いて常法により製造することができる。例えば、単軸押出機、ベント式押出機、二本スクリュウ押出機、円錐二本スクリュウ押出機、コニーダー、ブラティフィケーター、ミクストルーダー、二軸コニカルスクリュウ押出機、遊星ねじ押出機、歯車型押出機、スクリュウレス押出機などを用いて押出成形、射出成形、圧縮成形、ブロー成形、回転成形あるいはシートからの熱成形等を行なう。これらの中では、射出成形を特に好適に採用することができる。

【0047】また、環状オレフィン系共重合体又は樹脂組成物には、必要に応じて他のエラストマーや、各種添加剤、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、耐熱安定剤等の安定剤、帯電防止剤、抗ブロッキング剤、滑剤、スリッパ剤、防曇剤、難燃化剤、無機充填剤、有機充填剤、染料、顔料などを添加することができる。

【0048】本発明の型物成形品は、種々の成形品として構成することができる。その例を下記に示す。

18

自動車部品:

①外装部品

バンパー、エアダムスカート、サイドモール、泥よけ、ネッキングプレート、エアスポイラ

②内装部品

天井材表皮、インパネパッド、ドアトリム表皮

③その他

エアダクトホース、アクチュエータ、ランプハウジング、ウェザーストリップ、索導管被覆

10 家電部品: ホース類 (洗濯機、ふとん乾燥機、エアコン)、プロテクター類、コネクター、あてゴム、絶縁体電線ケーブル: 自動車ケーブル、ブースターケーブル、ポンプケーブル、通信ケーブル

土木・建材: 止水材、目地材

その他: グリップ、足ゴム、スキーシューズ、マット、バックイン、各種ホース

【0049】

【実施例】次に、実施例により本発明を具体的に示すが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

20 参考例1

(1) テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸フェロセニウムの調製

フェロセン (Cp_2Fe) 20ミリモルと、濃硫酸40ミリリットルとを室温で1時間反応させ、濃紺色溶液を得た。この溶液を1リットルの水に投入、攪拌し、得られた深青色の水溶液をテトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸リチウム20ミリモルの水溶液500ミリリットルに加えた。沈殿してきた淡青色固体を濾取し、水500mlを用いて5回洗浄した後、減圧乾燥したところ、目的とした生成物テトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸フェロセニウム ($[Cp_2Fe][B(CF_3)_4]$) 17ミリモルを得た。

【0050】(2) エチレンと2-ノルボルネンとの共重合

窒素雰囲気下、室温において30リットルのオートクレーブにトルエン15リットル、トリイソブチルアルミニウム (TIBA) 23ミリモル、ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド0.11ミリモル、上記

40 (1)で調製したテトラ (ペンタフルオロフェニル) 硼酸フェロセニウム0.15ミリモルをこの順番に入れ、続いて2-ノルボルネンを70重量%含有するトルエン溶液2.25リットル (2-ノルボルネンとして15.0モル) を加え、90℃に昇温したのち、エチレン分圧が7Kg/cm²になるように連続的にエチレンを導入しつつ110分間反応を行なった。反応終了後、ポリマー溶液を15リットルのメタノール中に投入してポリマーを析出させ、このポリマー濾取して乾燥して、環状オレフィン系共重合体 (a1) を得た。環状オレフィン系共重合体 (a1) の収量は3.48Kgであった。重合50 活性は347Kg/gZrであった。

19

【0051】得られた環状オレフィン系共重合体(a1)の物性は下記の通りであった。¹³C-NMRの30ppm付近に現れるエチレンに基づくピークとノルボルネンの5及び6位のメチレンに基づくピークの和と32.5ppm付近に現れるノルボルネンの7位のメチレン基に基づくピークとの比から求めたノルボルネン含量は9.2モル%であった。135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は0.99dl/g、X線回折法により求めた結晶化度は1.0%であった。測定装置として東洋ボールディング社製パイプロン11-EA型を用い、巾4mm、長さ40mm、厚さ0.1mmの測定片を昇温速度3℃/分、周波数3.5Hzで測定し、この時の損失弾性率(E'')のピークからガラス転移温度(Tg)求めたところ、Tgは3℃であった。測定装置としてウォーターズ社製ALC/OPC150Cを用い、1,2,4-トリクロロベンゼン溶媒、135℃で、ポリエチレン換算で重量平均分子量Mw、数平均分子量Mn、分子量分布(Mw/Mn)を求めたところ、Mwは54,200、Mnは28,500、Mw/Mn=1.91であった。パーキンエルマー社製7シリーズのDSCによって10℃/分の昇温速度で、-50℃~150℃の範囲で融点(Tm)を測定したところ、Tmは73℃(ブロードなピーク)℃であった。

【0052】参考例2

参考例1の(2)において、ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライドの使用量を0.075ミリモル、2-ノルボルネンの使用量を7.5モルとした以外は、参考例1と同様にして環状オレフィン系共重合体(a2)を得た。環状オレフィン系共重合体(a2)の収量は2.93Kg、重合活性は428Kg/gZrであった。また、参考例1と同様にして求めたノルボルネン含量は4.9モル%、極限粘度 $[\eta]$ は1.22dl/g、ガラス転移温度(Tg)は-7℃、Mwは72,400、Mnは36,400、Mw/Mnは1.99、融点(Tm)は84℃(ブロードなピーク)であった。

【0053】参考例3

参考例1の(2)において、ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライドの使用量を0.064ミリモル、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸フェロセニウムの使用量を0.11ミリモル、2-ノルボルネンの使用量を7.5モル、重合温度を70℃、エチレン分圧を9Kg/cm²とした以外は、参考例1と同様にして環状オレフィン系共重合体(a3)を得た。環状オレフィン系共重合体(a3)の収量は2.36Kg、重合活性は460Kg/gZrであった。また、参考例1と同様にして求めたノルボルネン含量は4.5モル%、極限粘度 $[\eta]$ は3.07dl/g、ガラス転移温度(Tg)は-8℃、Mwは213,000、Mnは114,000、Mw/Mnは1.87、融点(Tm)は81℃

20

(ブロードなピーク)であった。

【0054】参考例4

参考例1の(2)において、トリイソブチルアルミニウムの代わりにエチルアルミニウムセスキクロリドを300ミリモル、ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライドの代わりにVO(OC₂H₅)Cl₂を300ミリモル用い、かつテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸フェロセニウムを使用せず、また2-ノルボルネンの使用量を3モル、重合温度を30℃、エチレン分圧を1Kg/cm²、重合時間を30分間とした以外は、参考例1と同様にして環状オレフィン系共重合体(a4)を得た。環状オレフィン系共重合体(a4)の収量は480gであった。また、参考例1と同様にして求めたノルボルネン含量は24.6モル%、極限粘度 $[\eta]$ は1.21dl/g、融点(Tm)は100℃(シャープなピーク)、ガラス転移温度(Tg)は50℃、Mw/Mnは4.26であった。

【0055】実施例1~5、比較例1~2

表1に示すように、上記参考例1~4で得られた環状オレフィン系共重合体(a1)~(a4)又はこれと熱可塑性樹脂との樹脂組成物からなるペレットを用い、射出成形機(東芝株式会社製IS25EP)により、設定温度150℃、金型温度30℃、射出圧力(1次/2次)80/40Kg/cm²の条件で射出成形を行ない、型物成形品(70mm×70mm×2mm)を得た。得られた型物成形品の引張特性、成形収縮率、光学特性等の物性を測定した結果を表2に示す。

【0056】ここで、各項目の測定は下記のように行なった。

引張弾性率：オートグラフを用いてJIS-K7113に従って行なった。

引張破断強度：オートグラフを用いてJIS-K7113に従って行なった。

引張破断伸び：オートグラフを用いてJIS-K7113に従って行なった。

アイゾッド衝撃強度：JIS-K7110に従って行なった。

成形収縮率：70mm×70mm×20mmの金型を用いて射出成形を行ない、23℃で24時間放置した後における成形品の収縮割合を測定した。

オルゼン剛性：JIS-K7106に従って行なった。

ショアー硬度(D)：JIS-K7215に従って行なった。

全光線透過率、ヘイズ：デジタルヘイズコンピューター(DIGITAL HAZE COMPUTER)(スガ試験機株式会社製)を用いてJIS-K7105に準じて測定を行なった。

【0057】

【表1】

| | 炭状充填系 共重合体 | 熱可塑性 樹脂 | 添加量 (重量部) | 引張 破断強度 (kg/cm ²) | 引張弾性率 (kg/cm ²) | 引張 破断伸び (%) | izod ノッチ有 (kgcm/cm) | izod ノッチ無 (kgcm/cm) | 成形 収縮率 たて(%) | 成形 収縮率 よこ(%) | オルゼン 降性 (kg/cm ²) | ショアー 硬度 (D) | 全光線 透過率 (%) | ヘイズ (%) |
|---|---------------|------------|--------------|-------------------------------------|--------------------------------|-------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------|--------------------|-------------------------------------|-------------------|-------------------|------------|
| 1 | a1 | — | — | 360 | 490 | 440 | NB** | NB | 0.35 | 1.33 | 205 | 46 | 92.2 | 4.5 |
| 2 | a2 | — | — | 420 | 760 | 530 | NB | NB | 0.27 | 0.77 | 220 | 48 | 93.8 | 4.2 |
| 3 | a3 | — | — | 440 | 840 | 510 | NB | NB | 0.47 | 0.98 | 235 | 51 | 91.0 | 5.3 |
| 4 | a1 | L-LDPE** | 10 | 380 | 540 | 430 | NB | NB | 0.91 | 1.25 | 260 | 55 | 90.7 | 11 |
| 5 | a1 | IPP** | 10 | 390 | 580 | 400 | NB | NB | 1.32 | 1.48 | 280 | 59 | 89.3 | 14 |
| 1 | — | TPU** | — | 310 | 3300 | 870 | NB | NB | 1.41 | 1.28 | 195 | 62 | 28.1 | 90 |
| 2 | a4 | — | — | 580 | 25000 | 6 | 8 | 70 | 0.5 | 0.7 | 25000 | 99 | 86.6 | 15 |

*1 直鎖状低密度ポリエチレン(出光石油化学製V-0398CN)

*2 ポリプロピレン(出光石油化学製)

*3 オレフィン系熱可塑性エラストマー(三菱油化製SPX9800)

*4 破壊せず

【0058】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の型物成形

品は、透明性、弾性、耐衝撃性等の種々特性に優れたものである。